

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年1月26日 (26.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/008841 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 14/12, H01L 21/314  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016606  
(22) 国際出願日: 2004年11月9日 (09.11.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-214543 2004年7月22日 (22.07.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立  
大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP];  
〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1  
Kyoto (JP). 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORA-  
TION) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁  
目6番1号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白藤 立 (SHI-  
RAFUJI, Tatsuru) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都

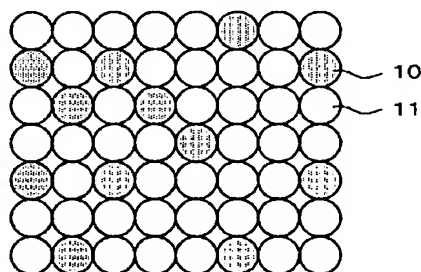
- 市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP). 橋 邦英  
(TACHIBANA, Kunihide) [JP/JP]; 〒6158510 京都府  
京都市西京区京都大学桂 Kyoto (JP).  
(74) 代理人: 森脇正志, 外 (MORIWAKI, Masashi et al.);  
〒6008411 京都府京都市下京区烏丸通四条下ル水銀  
屋町637第五長谷ビル4階 Kyoto (JP).  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

(続葉有)

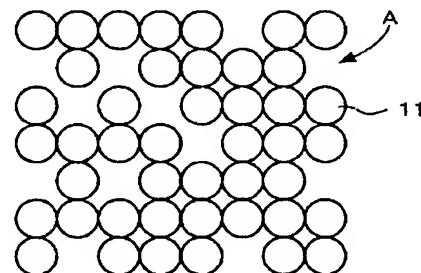
(54) Title: FLUOROCARBON FILM AND METHOD FOR FORMING SAME

(54) 発明の名称: フルオロカーボン膜及びその形成方法

(a)



(b)



(57) Abstract: Disclosed is a fluorocarbon film having fine pores. A method for forming a fluorocarbon film is characterized by comprising a step (SA1) wherein a fluorocarbon film is deposited on a substrate by introducing a mixed gas containing a first fluorinated carbon gas and a second fluorinated carbon gas onto the substrate placed in a chamber, and a step (SA2) wherein pores are formed in the fluorocarbon film by selectively removing a volatile component contained in the fluorocarbon film. It is particularly preferable that the pore-forming step (SA2) includes a sub-step for cleaning the fluorocarbon film with a supercritical fluid.

(57) 要約: 微細な空孔が形成されたフルオロカーボン膜を提供することを主たる課題とする。チャンパーの内部に設置した基板の上に、第1のフッ化炭素ガスと第2のフッ化炭素ガスとを含む混合ガスを導入し前記基板上にフルオロカーボン膜を堆積する工程 (SA1) と、前記フルオロカーボン膜に含まれる揮発成分を選択的に除去することにより前記フルオロカーボン膜に空隙を形成する工程 (SA2) とを含むことを特徴とする。特に、空隙形成工程 (SA2) では、超臨界流体により前記フルオロカーボン膜を洗浄する工程を含むことが好ましい。

WO 2006/008841 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))
- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))
- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))
- すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### フルオロカーボン膜及びその形成方法

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、半導体デバイスの製造プロセス等の技術分野に用いられる、アモルファス・フルオロカーボン膜及びその形成方法等に関する。

#### 背景技術

- [0002] 従来、半導体デバイスの層間絶縁膜としてシリコン酸化膜( $\text{SiO}_2$ )が広く用いられてきたが、微細化に伴って配線間の静電容量乃至層間の静電容量と配線抵抗に起因する信号遅延が増大している。このため、比誘電率がシリコン酸化膜よりも小さい絶縁膜(以下、「低誘電率膜」という。)を形成する技術が求められている。
- [0003] フッ化炭素ガスを堆積して得られる、アモルファス・フッ化炭素膜(amorphous fluorinated carbon、本明細書では以下単に、「フルオロカーボン膜」という。)は、種々の低誘電率膜の中でも比誘電率が極めて低いため注目されている(下記文献参照)。
- [0004] 非特許文献1:Tatsuru SHIRAFUJI et. al, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42(2003)P. 4504-4509  
特許文献1:特開2000-332001号公報  
特許文献2:特開平9-237783号公報  
特許文献3:WO99/28963号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] しかし、最も誘電率が低いとされるフルオロカーボン膜でもその値は2以上あり、理論限界値( $\kappa = 1.0$ )にはほど遠いのが実情である。
- [0006] 本発明は、半導体デバイスの高集積化に伴う信号遅延を低減させることのできる十分に低い誘電率を有するフルオロカーボン膜と、それを用いた電子装置及び、該フルオロカーボン膜の形成方法を提供することを目的としてなされたものであり、微細な空孔が形成されたフルオロカーボン膜を提供することをその主たる技術的課題とする

。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本件発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、フルオロカーボン膜に多数の微細な空隙を設け、これによってフルオロカーボン膜を低誘電率化するという発想に至った。
- [0008] 本発明に係る空隙を備えたフルオロカーボン膜の形成方法は、チャンバーの内部に設置した基板上に第1のフッ化炭素ガスと第2のフッ化炭素ガスとを含む混合ガスを導入し前記基板上にフルオロカーボン膜を堆積する工程(SA1)と、前記フルオロカーボン膜に含まれる揮発成分を選択的に除去することにより前記フルオロカーボン膜に空隙を形成する工程(SA2)とを含むことを特徴とする。
- [0009] なお、本明細書において「フッ化炭素ガス」とは、各種フルオロカーボン又はハイドロフルオロカーボン[化学式 $C_xF_y$  (x、yは整数)、 $C_xF_yH_z$  (x、y、zは整数)などで表されるガス]を意味し、フルオロカーボン膜はこれらのガスの共重合膜を意味する。
- [0010] 上記のフルオロカーボン膜の形成方法は、第1のフッ化炭素ガスは炭素数4乃至5の含フッ素化合物を、第2のフッ化炭素ガスは炭素数6乃至12の含フッ素化合物をそれぞれ用いることが微細な空孔が多数得られるという点において好ましい。
- [0011] 空隙を形成する工程は、超臨界流体により前記フルオロカーボン膜を洗浄する工程を含むことが好ましい。超臨界流体はいずれでもよく、例えば、二酸化炭素、水、アルコール、などを用いることができる。
- [0012] 空隙を形成する工程は、前記フルオロカーボン膜を加熱する工程を含むようにしてもよい。加熱処理の条件は、例えば、ゆっくりとした加熱処理でも、又は急速熱加熱処理(RTA)でもよい。
- [0013] 前記チャンバーは内部でプラズマを発生させることができるプラズマ励起チャンバーであることが好ましい。プラズマ発生方式は種々のものが可能であり、例えば、誘導結合型、容量結合型などが考えられる。
- [0014] 前記第1のフッ化炭素ガスは相対的に揮発性が高く、前記第2のフッ化炭素ガスは相対的に揮発性が低いことが好ましい。これらのフッ化炭素ガスの混合比率を変化させることにより、空隙の含有率を変化させることができる。

[0015] 第1及び第2のフッ化炭素ガスの好ましい混合比率は、両者の合計量に対する第1のフッ化炭素ガスの割合で表した場合、10乃至90モル%、より好ましくは30乃至90モル%、さらに好ましくは50乃至80モル%である。これらの範囲にあるとき、特に比誘電率の低いフルオロカーボン膜を得ることができる。

[0016] なお、前記混合ガスは、アルゴンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、キセノンガスなど第1及び第2のフッ化炭素ガスの以外の他のガスを含んでいてもよく、又は、含んでいなくてもよい。

但し、混合ガス中に含むことができる上記他のガスの量は、全部のガスの合計量に対する他のガスの割合で表した場合、好ましくは50モル%以下、より好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下である。

[0017] なお、低誘電率膜にはフルオロカーボン膜の一部にシロキサン系モノマーなどシリコン原子を含んだ「有機無機ハイブリッド膜」と呼ばれるタイプが存在するが、本発明に係るフルオロカーボン膜はシリコン原子を含まず、かつ、蒸気圧(揮発し易さ)の異なる少なくとも2種以上のフッ化炭素ガスを出発材料として成膜した堆積膜を用いている点が特徴である。

#### 発明の効果

[0018] フルオロカーボン膜に多数の微細な空隙を設けて多孔質化することで、比誘電率をより一層低減することができる。この方法により、比誘電率2以下のフルオロカーボン膜を得ることができる。また、このフルオロカーボン膜は半導体デバイスの層間絶縁膜のほか、高周波回路用プリント基板の表面被覆材料やガス吸着材などに適用することもできる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0019] ー本発明の基本的な考え方についてー

本発明に係る空隙を備えたフルオロカーボン膜の製造方法は、主に2つのステップからなる。図1は、本発明の基本的なステップを示す図である。

[0020] (1)成膜工程[SA1]

相対的に揮発性の高い成分と相対的に揮発性の低い成分とから構成されるフルオロカーボン膜を形成する工程である。図2(a)は成膜直後(空隙形成前)の膜構造を

模式的に示すもので、揮発性の高い成分10と揮発性の低い成分11とで構成されている様子を示している。

[0021] 一般に、フルオロカーボン膜を堆積する場合は、原料ガスに含まれるフッ化炭素ガスは1種類であることが多く、かつ、揮発性の低いガスが用いられる。これは、成膜後に得られるフルオロカーボン膜の緻密性を高めるためである。

[0022] しかし、本件発明では、相対的に揮発性の高い第1のフッ化炭素ガスと、相対的に揮発性の低い第2のフッ化炭素ガスとの混合ガスを主成分とするフッ化炭素ガスを出発原料として、フルオロカーボン膜を堆積する。こうすると、堆積直後のフルオロカーボン膜に揮発成分が多く残っていても、その後の処理によりこれらの揮発成分が除去される。その結果、フルオロカーボン膜に多数の微細な空隙を形成することができることを本件発明者らは見いだした。

[0023] なお、プラズマCVD装置はそれ自体、ほんのわずかな実験条件の違いによって得られる膜の成長が左右される非常に精密な技術であり、同装置は、原料となる元素を供給するガスの配管や反応装置部分の構造が複雑である上に、ガスの供給条件や反応温度などの設定により、無数の反応条件の組み合わせがある。

[0024] このため、成膜レートや揮発成分の含有率や段差被覆率(カバレッジ)など各種の観点からこれらの各成膜条件を最適化することで、より効率的に高品質な成膜の条件が得られる。

[0025] (第1のフッ化炭素ガスの好ましい例)

本発明における『第1のフッ化炭素ガス』の好ましい例は、炭素数4乃至5の含フッ素化合物、すなわち、分子内に4乃至5個の炭素原子を有すると共にその炭素原子と直接結合したフッ素原子を1個以上有する化合物である。

例えば、炭素数4乃至5のパーフルオロカーボン又は炭素数4乃至5のハイドロフルオロカーボンである。なお、パーフルオロカーボンには飽和パーフルオロカーボンと不飽和パーフルオロカーボンとがある。得られる膜の絶縁性能の観点等から総合評価すると、炭素数4乃至5のハイドロフルオロカーボンよりも炭素数4乃至5のパーフルオロカーボンの方が好ましく、炭素数5の不飽和パーフルオロカーボンがより好ましく、炭素数5の環状不飽和パーフルオロカーボンが最も好ましい。

## [0026] [具体例]

(a) ヘキサフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロ-(1-メチルシクロプロペン)、オクタフルオロシクロペンテン、オクタフルオロ-(1-メチルシクロブテン)及びオクタフルオロ-(1, 2-ジメチルシクロプロペン)などの環状不飽和パーフルオロカーボン

(b) ヘキサフルオロ-2-ブチン、ヘキサフルオロ-1-ブチン、オクタフルオロ-1-ペンチン及びオクタフルオロ-2-ペンチン及びヘキサフルオロビニルアセチレンなどの分子内に3重結合を有する直鎖又は分岐の不飽和パーフルオロカーボン

(c) ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエン、オクタフルオロ-1, 3-ペンタジエン、オクタフルオロ-1, 4-ペンタジエン及びオクタフルオロイソブレンなどの分子内に複数の二重結合を有する不飽和パーフルオロカーボン

(d) オクタフルオロ-1-ブテン及びオクタフルオロ-2-ブテンなどの分子内に単数の二重結合を有する直鎖又は分岐の不飽和パーフルオロカーボン

(e) 2H-ヘプタフルオロ-2-ブテン、2H-ペンタフルオロ-1, 3-ブタジエン、1H-ペンタフルオロシクロブテン、3H-ペンタフルオロシクロブテン、2H-ノナフルオロ-2-ペンテン、3H-ノナフルオロ-2-ペンテン、1H-ヘプタフルオロシクロペンテン、3H-ヘプタフルオロシクロペンテン、1H, 2H-テトラフルオロシクロブテン、1H, 3H-テトラフルオロシクロブテン、1H, 2H-ヘキサフルオロシクロペンテン、1H, 3H-ヘキサフルオロシクロペンテン、1H, 5H-ヘキサフルオロシクロペンテン

などの炭素数4乃至5のハイドロフルオロカーボン

などが挙げられるが、得られる膜の絶縁性の観点から、

(イ) ヘキサフルオロ-2-ブチン、ヘキサフルオロ-1-ブチン、ヘキサフルオロシクロブテン、ヘキサフルオロ-1, 3-ブタジエン、ヘキサフルオロ-(1-メチルシクロプロペン)、オクタフルオロ-1-ブテン、オクタフルオロ-2-ブテン、オクタフルオロ-1-ペンチン、オクタフルオロ-2-ペンチン、オクタフルオロ-1, 3-ペンタジエン、オクタフルオロ-1, 4-ペンタジエン、オクタフルオロシクロペンテン、オクタフルオロイソブレン、ヘキサフルオロビニルアセチレン、オクタフルオロ-1-メチルシクロブテン又はオクタフルオロ-1, 2-ジメチルシクロプロペン

が好ましく、

(ロ)オクタフルオロ-2-ペンチン、オクタフルオロ-1, 3-ペンタジエン又はオクタフルオロシクロペンテン

がより好ましく、

(ハ)オクタフルオロ-2-ペンチン又はオクタフルオロシクロペンテン

がさらに好ましく、

(ニ)オクタフルオロシクロペンテン

が特に好ましい。

[0027] (第2のフッ化炭素ガスの好ましい具体例)

本発明における『第2のフッ化炭素ガス』の好ましい例は、炭素数6乃至12の含フッ素化合物、すなわち、分子内に6乃至12個の炭素原子を有すると共にその炭素原子と直接結合したフッ素原子を1個以上有する化合物である。

例えば、炭素数6乃至12のパーフルオロカーボン又は炭素数6乃至12のハイドロフルオロカーボンである。得られる膜の絶縁性能及び強度の観点から総合評価すると、炭素数6乃至12のハイドロフルオロカーボンよりも炭素数6乃至12のパーフルオロカーボンの方が好ましく、炭素数6乃至8の不飽和パーフルオロカーボンがより好ましく、炭素数6乃至8の環状不飽和パーフルオロカーボンが更に好ましく、炭素数6の環状不飽和パーフルオロカーボンが最も好ましい。

なお、上記環状不飽和パーフルオロカーボンとしては、芳香族パーフルオロカーボンが好適に用いられる。

[0028] [具体例]

(f)ヘキサフルオロベンゼン、オクタフルオロトルエン、デカフルオロ-o-キシレン、デカフルオロ-m-キシレン、デカフルオロ-p-キシレン、オクタフルオロスチレン、ノナフルオロ-1, 3, 5-トリメチルベンゼン、オクタフルオロナフタレン、などの芳香族パーフルオロカーボン

(g)ドデカフルオロ-1-ヘキセン、ドデカフルオロ-2-ヘキセン、ドデカフルオロ-3-ヘキセン、ウンデカフルオロ-1-ヘプテン、ウンデカフルオロ-2-ヘプテン及びウンデカフルオロ-3-ヘプテンなどの分子内に単数の二重結合を有する直鎖又は分岐の不飽和パーフルオロカーボン



(h) デカフルオロシクロヘキセン及びドデカフルオロシクロヘプテンなどの分子内に単数の二重結合を有する環状不飽和パーフルオロカーボン

(i) デカフルオロ-1, 3-ヘキサジエン、デカフルオロ-1, 4-ヘキサジエン、デカフルオロ-1, 5-ヘキサジエン、デカフルオロ-2, 4-ヘキサジエン、オクタフルオロシクロ-1, 3-ヘキサジエン及びオクタフルオロシクロ-1, 4-ヘキサジエンなどの分子内に複数の二重結合を有する不飽和パーフルオロカーボン

(j) デカフルオロ-2-ヘキシン及びデカフルオロ-3-ヘキシンなどの分子内に3重結合を有する直鎖又は分岐の不飽和パーフルオロカーボン

(k) ペンタフルオロベンゼン、テトラフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、ベンゾトリフルオリド、ペンタフルオロトルエン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、1, 3, ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、テトラフルオロナフタレン

などの炭素数6乃至10のハイドロフルオロカーボン

などが挙げられるが、得られる膜の絶縁性能及び強度の関係から、

(ホ) ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロ-*o*-キシレン、デカフルオロ-*m*-キシレン、デカフルオロ-*p*-キシレン

が好ましく、

(ヘ) ヘキサフルオロベンゼン

が特に好ましい。

#### [0029] (2) 空隙形成(ポーラス化)工程[SA2]

上記成膜工程の後、揮発性の高い成分を除去することにより、多数の微細な空隙が形成される。図2(b)は、揮発成分10が除去され、内部に多数の空隙Aが形成された様子を示している。

なお、従来、シリコン原子を含有する無機絶縁膜又は有機無機ハイブリッド膜に微細な空隙を形成した、いわゆる『ポーラスシリコン膜』と呼ばれるものが存在していたが、フルオロカーボン膜は元来機械的強度が弱いなどの理由からむしろ緻密性が高いものほど好ましいと考えられていたため、空隙を設けて多孔質化(ポーラス化)するという発想は当業者の常識を覆す逆転の発想であったと考えられる。

[0030] 揮発成分を除去するための方法は、フルオロカーボン膜を加熱する方法、及び、加熱によらず空隙を形成する方法、などが考えられる。

[0031] 加熱により揮発成分を除去する場合、例えば、窒素、ヘリウム等の不活性ガス中で前記工程[SA1]で堆積したフルオロカーボン膜を、50℃～450℃、さらに好ましくは100℃から450℃、特に好ましくは300℃～450℃で加熱する。加熱時の温度が低すぎると、空隙の形成が十分でなく、比誘電率が低下しにくくなる。

[0032] しかし、加熱すると膜の緻密化が起こり、膜厚が減少してしまうという問題が発生する場合がある。加熱時の温度が高すぎると、減膜率(膜厚の減少率)が大きすぎて、非実用的となる場合がある。しかし、加熱の条件を最適化すれば、膜厚の減少を最小限に抑えて揮発成分を除去することも十分に可能である。

[0033] 一方、加熱によらず空隙を形成する場合は、「超臨界流体による洗浄」という方法を用いることができる。

超臨界流体は物質に対する浸透性が高いために、堆積したアモルファスカーボン膜の分子レベルの微細な隙間に入り込むことができる。よって、超臨界流体を用いると、揮発成分のみを選択的に除去することができる。

[0034] 本発明に係るフルオロカーボン膜は、空隙率が、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%、特に好ましくは40～60%である。空隙率を上記範囲にするほど誘電率は低下する。

[0035] 本発明に係るフルオロカーボン膜は、比誘電率が2以下、好ましくは1.8以下、特に好ましくは1.6以下であり、従来の低誘電率膜よりも極端に小さい。

[0036] 一、堆積装置の構成について一

はじめに、本発明に係るフルオロカーボン膜の製造方法の第1ステップであるフルオロカーボン膜形成工程について説明する。このステップは種々の実施形態の全てに共通するものである。

図3は、フルオロカーボン膜の堆積装置の一例を示すシステム図を示している。プラズマ励起化学気相成長装置(PE-CVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)30は、真空ポンプ31によりチャンバー内が排気される一方、原料ガスがチャンバー内部に導かれる。

[0037] 原料ガスとしては、少なくとも2種類のフッ化炭素ガスが必要であり、それらは第1のポンペ33と第2のポンペ34とに封入されている。配管はバルブV1乃至V10で仕切られており、いずれの原料ガスもそれぞれの供給ラインに設けられたマスフローコントローラ(MFC)36、38により、流量が調整される。それぞれの原料ガスのラインは最終的には一つのラインに合流し、チャンバーに接続される。この図に示すバルブV3及びV8はバイパスライン37、39への接続を制御するためのバルブである。

[0038] 同図の破線はテープヒータなどの昇温手段35を示している。蒸気圧の低いガスは常温常圧で液体である。

このような液体のソース(原料)を用いる場合には、ポンペ、チャンバー側壁及びそれらをつなぐ配管を昇温手段35によって加熱することにより、原料を気化させる。

なお、昇温手段を付加する低蒸気圧系のラインに取り付けるマスフローコントローラ(MFC)36は耐熱仕様のものを用いる。蒸気圧の高いガスの場合、常温常圧で気体であるから特に昇温手段を付加する必要はない。

[0039] フルオロカーボン膜を堆積する装置には、種々のものが知られているが、フッ化炭素ガスの混合ガスを出発原料としてフルオロカーボン膜を堆積するものであれば、いずれの成膜装置を用いてもよい。また、原料ガス供給ラインの接続についても適宜変更することができる。

[0040] 例えば、図4は、誘導結合型プラズマ(ICP:Inductive Coupled Plasma)と呼ばれるプラズマ発生方式を採用したプラズマCVD装置の一例を示す一部断面図である。

円筒状のチャンバー40の上部にコイル41が設けられ、マッチング回路42を介して高周波電源43に接続され、プラズマを発生させる。チャンバーの内部はバルブ44を介して接続される真空ポンプ45により常に排気され、所定の圧力に保たれる。

また、チャンバー内部にはガス供給口46が設けられ、ここから原料ガスが導入される。

フルオロカーボン膜を堆積する基板はヒータ(不図示)を内蔵した基板保持台(サセプター)47の上に設置される。

[0041] 図5は容量結合型プラズマ(CCP:Capacitor Coupled Plasma)と呼ばれるプラ

ズマ発生方式を採用したプラズマCVD装置の一例を示す一部断面図である。

円筒状のチャンバー50の上部(又は周囲)に上部電極51が設けられ、マッチング回路52を介して高周波電源53に接続され、プラズマを発生させる。チャンバーの内部はバルブ54を介して接続される真空ポンプ55により常に排気され、所定の圧力に保たれる。

また、チャンバー内部にはシャワーノズルタイプのガス供給口56が設けられ、ここから原料ガスが導入される。

フルオロカーボン膜を堆積する基板はヒータ(不図示)を内蔵した基板保持台(サセプター)57の上に設置される。

[0042] なお、誘導結合型プラズマCVD装置はコイルの位置や形状の異なる種々のタイプがあるがそのいずれでもよく、さらに、容量結合型(平行平板型)プラズマCVD装置及びその他のプラズマCVD装置を含む各種の成膜方法を用いてもよい。或いは、全く異なる成膜方法ではあるが、レーザーアブレーション法によるアモルファス・フルオロカーボン膜でもよい。

[0043] (第1の実施形態)

—成膜工程—

原料ガスは、堆積物の揮発性が相対的に高いガス(例えば、 $C_5F_8$ 、 $C_4F_6$ 、 $C_2F_4$ など)と、堆積物の揮発性が相対的に低いガス(例えば、 $C_6F_6$ 、 $C_{10}F_8$ 、 $C_{12}F_{10}$ など)とを一定の割合で混合したガスを、反応室内に導入することが必要である。このように、揮発性に差があるすなわち蒸気圧の異なる少なくとも2種類のガスを用いることで、成膜後に空隙を形成することができる。

[0044] 例えば、オクタフルオロシクロペンテン[化学式: $C_5F_8$ (より正確には $c-C_5F_8$ である)]ガスは、五角形の環状構造のうち炭素と炭素の二重結合を一つだけ持つ構造であり、分解され易く揮発性が高い。一方、ヘキサフルオロベンゼン[化学式: $C_6F_6$ ガス]は、六角形の共鳴構造を持つため安定であり揮発性が低い。もともと、揮発性の大小は相対的なものであり、オクタフルオロシクロペンテンと比較すると揮発性の低いヘキサフルオロベンゼンでも、一定の割合では揮発すると考えられる。なお、オクタフルオロシクロペンテンもヘキサフルオロベンゼンもいずれも地球温暖化係数(GWP:Gr

obal Warming Potential)が小さいため地球環境への負荷が小さい。このため、工業的に大量に使用する場合にも好都合である。

[0045] オクタフルオロシクロペンテンは常温常圧で気体であるため、ボンベ33やその配管に加温手段を設ける必要はないが、ヘキサフルオロベンゼンは常温常圧で液体であるため、ボンベ及び配管をテープヒータなどの加熱装置で90℃乃至110℃程度まで加熱してチャンパー40(又は50)に導入する。

[0046] 上記ガスの導入前に、チャンパー内を排気して圧力を例えば6. 67Pa(50mTorr)に調整する。また、高周波電源には、例えば、13. 56MHzの高周波を印加し、RF出力は例えば10W〜100W程度とする。

次に、オクタフルオロシクロペンテンとヘキサフルオロベンゼンとの混合ガスをチャンパー内に導入し、基板上にフルオロカーボン膜の堆積を開始する。

[0047] 成膜時の基板温度は室温とし、必要により加熱してもよい。フルオロカーボン膜の堆積時から基板を加熱しておけばフルオロカーボン膜の堆積と空隙の形成がほぼ同時的に起こると考えられるが、いずれにせよ堆積(成膜工程)と空隙形成(ポーラス化工程)という、2つのステップを経ていることに代わりはない。

[0048] 一般に、プラズマCVD装置の場合、プラズマ発生電力を大きくしてプラズマ密度を高く(例えば、 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 以上)すると、オクタフルオロシクロペンテンやヘキサフルオロベンゼンなどの高次のガスは、 $\text{C}_2$ 、 $\text{CF}_2$ 、 $\text{C-CF}$ などといった低次の分子に解離して基板への付着確率が上昇する。

このように、解離度を考慮してプラズマ密度や反応室の圧力やガス流量などの諸条件を最適化すれば、堆積速度や揮発成分の比率、つまり空隙の含有率ひいては比誘電率を調整することが可能である。

[0049] また、フルオロカーボン膜堆積時のチャンパー内の圧力が6. 93Paより高い圧力で成膜した場合には表面が濁った膜が得られたが、6. 93Pa以下の圧力で成膜した場合は透明度の高い膜が得られ易くなる。デバイス化には、透明度の高い膜が好ましいため、フルオロカーボン膜堆積時のチャンパー内圧力は、6. 93Pa以下が好ましい。

但し、フルオロカーボン膜堆積時のチャンパー内圧力があまりに低いと成膜レート

が低下して実用的ではなくなる。そのため、原料ガス(ここでは、オクタフルオロシクロペンテンとヘキサフルオロベンゼン)の導入量(流量)を大きくしてプラズマ滞在時間を短くすれば、成膜速度を維持した状態で成膜時の圧力をある程度低下させることが可能となり、結果として膜質の良いフルオロカーボン膜を得ることができる。

- [0050] 例えば、膜を堆積する際の条件としては、プラズマ励起チャンバーを用いる場合、プラズマ密度 $10^{10} \sim 10^{15} \text{cm}^{-3}$ の範囲が好ましい。また、膜を堆積する際の温度は、 $0^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、室温 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、プラズマ励起チャンバー内の圧力は、 $0.0133 \text{Pa} \sim 13.3 \text{KPa}$ の範囲が好ましい。

[0051] 一空隙形成工程一

図6は、フルオロカーボン膜形成後の空隙形成工程を行うための超臨界流体洗浄装置の構成図である。

超臨界流体のポンプ61はバルブV11を介して高圧ポンプ62に接続され、さらに加熱器63を通り、高圧セル64に導かれる。高圧セルは肉厚が極めて厚い金属製の容器であり、内部に基板Sを設置するための空間65が設けられている。超臨界流体はこの空間65を満たした後、圧力制御バルブV12を通り排出管66より外部に放出される。また、温度制御装置67により高圧セル64及びチャンバーの周囲に設けられた加熱装置68の温度が制御される。

- [0052] 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )は安価で入手し易く、しかも比較的低温で超臨界流体となるので、本発明を実施する上で好ましい。アルコール(例えば、エタノールやメタノール、イソプロピルアルコールなど)、或いは水( $\text{H}_2\text{O}$ )などの超臨界流体もあるが、それらでも構わない。

- [0053] 超臨界流体による空隙形成によると、熱処理工程が全くないために膜厚を殆ど減少させることなく揮発成分の除去が可能となる。この方法により得られたフルオロカーボン膜の比誘電率は概ね1.6程度の場合が多いが、比誘電率は空隙の含有率が多いほど小さくなり、理論的には1.2程度も達成可能である。本実施形態に示す方法は、特に半導体デバイスの層間絶縁膜などに好適である。

[0054] (第2の実施形態)

一成膜工程一

内径250mm、高さ450mmの反応チャンバーを備えた誘導結合プラズマ方式のPE-CVD反応器(高周波電源:13.56MHz)を用いて、表1の条件でチャンバー内に設置したシリコン基板にフルオロカーボン膜を堆積させた。

フルオロカーボン膜を堆積させる際のCVD原料ガスとしては、オクタフルオロシクロペンテン、ヘキサフルオロベンゼン及び、両者の混合物を用いた。

#### —空隙形成工程—

次いで、基板上に堆積したフルオロカーボン膜を、窒素雰囲気下、400℃で1時間の加熱処理を行い、揮発成分を選択的に除去することにより、フルオロカーボン膜に空隙を形成した。

得られたフルオロカーボン膜の、比誘電率 $\kappa$ とCVD原料ガス組成との関係を図7(a)に示し、空隙率とCVD原料ガス組成との関係を図7(b)に示す。なお、フルオロカーボン膜の比誘電率 $\kappa$ 及び空隙率は一般的な方法(例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol43, No. 5A(2004), p. 2697-2698に記載の方法)で求めた。

[0055]

表1

RF 出力	150 W
チャンバー内に導入する ガスの総流量	7.5 ml/min
チャンバー内圧力	6.93 Pa
基板温度	室温

[0056] ヘキサフルオロベンゼンの混合比率が約50%乃至80%のとき、顕著に比誘電率が低いことが分かる。これより混合比率が低いときは揮発性ガス(オクタフルオロシクロペンテン)が揮発するとともに膜の緻密化が起こるために比誘電率が大きくなると考えられる。ヘキサフルオロベンゼンの混合比率がゼロの場合はオクタフルオロシクロペンテンのみで堆積したことを示しているが、この場合、加熱処理によって全ての揮発成分が揮発したため比誘電率は測定不能であった。

逆に、混合比率が80%より大きいと、揮発性ガス(オクタフルオロシクロペンテン)の割合が少なくなるため、空隙の数が少ないために比誘電率が大きくなったものと考え

られる。

- [0057] 窒素雰囲気1気圧400℃で1時間加熱した場合、膜厚の減少もみられたが、比誘電率1.5のフルオロカーボン膜が得られた。
- [0058] このように、熱処理の条件を最適化すれば、膜厚の減少が小さく抑えられることもあるので、そのような場合は熱処理により空隙を形成しても構わない。成膜の時点から所定の温度で基板を加熱しておき、成膜と空隙形成を同時的に行うなどしてもよい。
- [0059] なお、後述の通り、用途によっては多少膜厚の減少があっても問題なく使用できる場合もあり、そのようなケースでも、熱処理による空隙形成工程を採用することができる。
- [0060] 以上のように、オクタフルオロシクロペンテン及びヘキサフルオロベンゼンからなる混合ガスをCVD原料として用いて空隙を形成したフルオロカーボン膜は、その後の熱処理によって適度な空隙率を有し、絶縁性能が特に優れていることが分かる。
- [0061] (第3の実施形態)ー高周波回路用プリント基板の表面被覆材料への応用ー  
第1又は第2の実施形態などで説明した方法により、高周波回路用プリント基板の表面に本発明に係るフルオロカーボン膜を形成しておくことにより寄生容量を減らし、高周波特性を向上させることができる。
- [0062] 図8(a)は、表面に本発明に係るフルオロカーボン膜を堆積した高周波用プリント基板の正面図を示しており、(b)は、図(a)におけるA-A断面図を示している。この図のように、多数の空隙81が設けられたフルオロカーボン膜82が、高周波用プリント基板83の表面を覆うように形成されている。
- [0063] 上述した通り、本発明に係るフルオロカーボン膜は比誘電率が2以下と、従来の低誘電率膜よりも極端に小さいので膜厚を数 $\mu\text{m}$ 乃至数十 $\mu\text{m}$ 程度として高周波用プリント基板83の表面を覆うと、誘電損失が劇的に下がり、信号伝達の遅延、信号の混信、信号の減衰、回路の発熱、消費電力の低減が可能となる。
- (第4の実施形態)  
ーガス吸着材への応用ー  
本件発明に係るフルオロカーボン膜は、当初は半導体集積回路の層間絶縁膜として利用することを想定してなされたが、得られた低誘電率膜の多孔質構造を積極的



に利用すれば、ガス吸着材としても有用であると考えられる。そこで、以下の実施形態ではこれらについて説明する。

[0064] 図9(a)は、基板91の両面に数 $\mu\text{m}$ 乃至数十 $\mu\text{m}$ のフルオロカーボン膜92を形成した断面図を示している。基板91はフルオロカーボン膜を形成するための基材となるものであればよく、かつ、室温でも形成できるため、プラスチック基板などその種類を問わない。

[0065] 図9(b)は、糸93の表面に、本発明に係るフルオロカーボン膜94を形成した実施態様を示している。糸93の表面にコーティングするためには、例えば図9(c)のように、成膜装置30内に巻芯95a、95bを設置しこれらを回転させ、一方の巻芯から他方の巻芯に糸93を巻きつけながら成膜していった後、超臨界流体装置に巻き取った方の巻芯をそのまま設置すればよい。超臨界流体は浸透力が極めて高いので巻き取った状態でも十分に空隙形成処理ができる。

#### 産業上の利用可能性

[0066] 本発明に係るフルオロカーボン膜は、比誘電率が2以下であるため、超LSIなど高集積半導体デバイスの層間絶縁膜に適用すると信号遅延時間を大幅に低減させることができ、次世代半導体デバイスの基本技術として期待される。

また、他の応用例としては、多孔質或いは低誘電率であることを利用してガス吸着剤や高周波回路用プリント基板の表面被覆材料などに適用できるなど、層間絶縁膜以外の用途もある。

以上のように、本発明の産業上の利用可能性は極めて大きい。

#### 図面の簡単な説明

[0067] [図1]図1は本発明の基本的なステップを示す図である。

[図2]図2(a)は成膜直後(空隙形成前)の膜構造を模式的に示す図である。(b)は、揮発成分10が除去され、内部に多数の空隙Aが形成された様子を示す図である。

[図3]図3はフルオロカーボン膜の堆積装置の一例を示すシステム図である。

[図4]図4は誘導結合型プラズマCVD装置の一例を示す一部断面図である。

[図5]図5は容量結合型プラズマCVD装置の一例を示す一部断面図である。

[図6]図6はフルオロカーボン膜形成後の空隙形成工程を行うための超臨界流体洗

浄装置の構成図(一部断面図)である。

[図7]図7(a)は窒素雰囲気1気圧400℃で1時間加熱したフルオロカーボン膜の比誘電率  $\kappa$  と、成膜時のフッ化炭素ガス(オクタフルオロシクロペンテン及びヘキサフルオロベンゼン)の混合比率との関係を示す図である。(b)は、空隙率とCVD原料ガス組成との関係を示す図である。

[図8]図8(a)は、表面に本発明に係るフルオロカーボン膜を堆積した高周波用プリント基板の正面図、(b)は、図(a)におけるA-A断面図である。

[図9]図9(a)は、表面にフルオロカーボン膜を形成した基板の断面図である。(b)は、表面に本発明に係るフルオロカーボン膜を形成した糸の斜視図である。(c)は糸の表面に本発明に係るフルオロカーボン膜を堆積している様子を示す成膜装置の断面図である。

#### 符号の説明

- [0068]
- 10 揮発性の高い成分
  - 11 揮発性の低い成分
  - 30 プラズマ励起化学気相成長装置
  - 33 第1のポンペ
  - 34 第2のポンペ
  - 35 昇温手段
  - 36, 38 マスフローコントローラ
  - 40, 50 チャンバー
  - 41 コイル
  - 42, 52 マッチング回路
  - 46, 56 ガス供給口
  - 61 超臨界流体のポンペ
  - 62 高圧ポンプ
  - 63 加熱器
  - 64 高圧セル
  - 65 空間

67 温度制御装置

81 空隙

82, 92, 94 フルオロカーボン膜

83 高周波用プリント基板

91 基板(基材)

93 糸

95a, 95b 巻芯

S 基板

A 空隙

## 請求の範囲

- [1] チャンバーの内部に設置した基板上に、第1のフッ化炭素ガスと第2のフッ化炭素ガスとを含む混合ガスを導入し前記基板上にフルオロカーボン膜を堆積する工程(SA1)と、前記フルオロカーボン膜に含まれる揮発成分を選択的に除去することにより前記フルオロカーボン膜に空隙を形成する工程(SA2)とを含むことを特徴とするフルオロカーボン膜の製造方法。
- [2] チャンバーの内部に設置した基板上に、第1のフッ化炭素ガスと第2のフッ化炭素ガスとを含む混合ガスを導入し前記基板上にフルオロカーボン膜を堆積する工程(SA1)と、前記フルオロカーボン膜に含まれる揮発成分を選択的に除去することにより前記フルオロカーボン膜に空隙を形成する工程(SA2)とを含むことを特徴とするフルオロカーボン膜の製造方法であって、  
前記第1のフッ化炭素ガスは炭素数4乃至5の含フッ素化合物であると共に、前記第2のフッ化炭素ガスは炭素数6乃至12の含フッ素化合物であることを特徴とするフルオロカーボン膜の製造方法。
- [3] 前記第1のフッ化炭素ガスは、オクタフルオロシクロペンテンであることを特徴とする請求項2記載のフルオロカーボン膜の製造方法。
- [4] 前記第2のフッ化炭素ガスは、ヘキサフルオロベンゼンであることを特徴とする請求項2記載のフルオロカーボン膜の製造方法。
- [5] 前記空隙を形成する工程(SA2)は、超臨界流体により前記フルオロカーボン膜を洗浄する工程を含むことを特徴とする請求項1又は2記載のフルオロカーボン膜の製造方法。
- [6] 前記空隙を形成する工程(SA2)は、前記フルオロカーボン膜を加熱する工程を含むことを特徴とする請求項1又は2記載のフルオロカーボン膜の製造方法。
- [7] 前記チャンバーは内部でプラズマを発生させることができるプラズマ励起チャンバーであることを特徴とする請求項1又は2記載のフルオロカーボン膜の製造方法。
- [8] 前記第1のフッ化炭素ガスは相対的に揮発性が高く、前記第2のフッ化炭素ガスは相対的に揮発性が低いことを特徴とする請求項1又は2記載のフルオロカーボン膜の製造方法。

- [9] 内部に微細な多数の空隙が設けられ、比誘電率が2以下の範囲にあることを特徴とするフルオロカーボン膜。
- [10] 請求項9記載のフルオロカーボン膜からなる高周波回路用プリント基板用表面被覆材料。
- [11] 請求項9記載のフルオロカーボン膜を含むガス吸着材。
- [12] 請求項9記載のフルオロカーボン膜を、少なくとも一部に用いた電子装置。

[図1]

SA1

フルオロカーボン膜の堆積

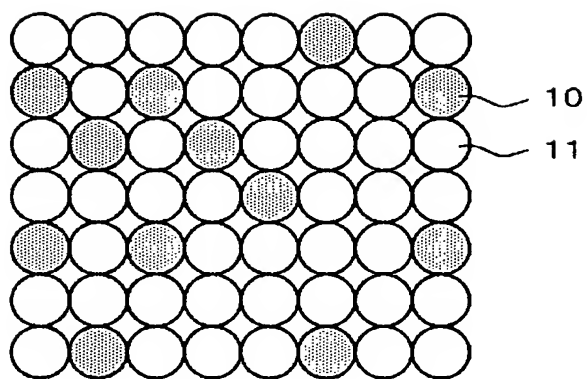


SA2

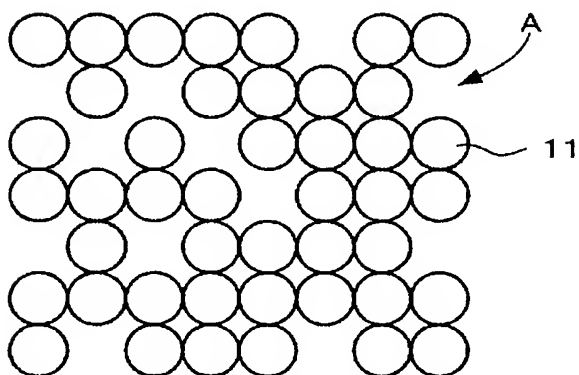
空隙形成

[図2]

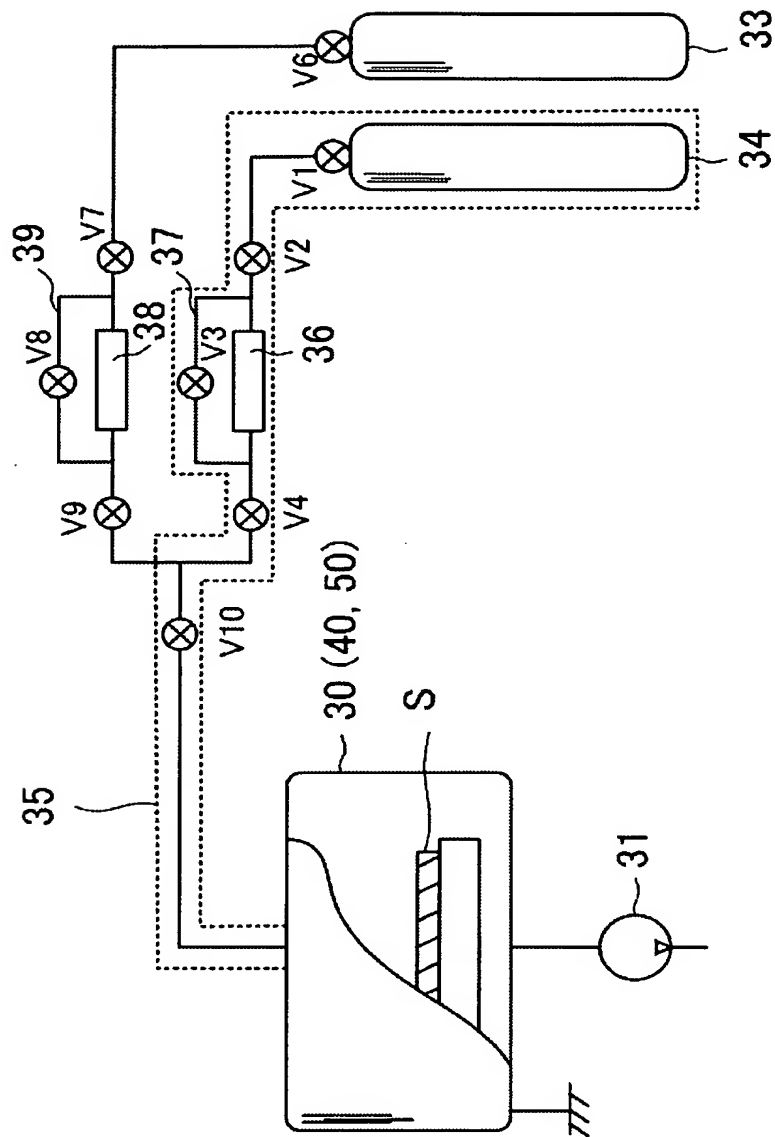
(a)



(b)

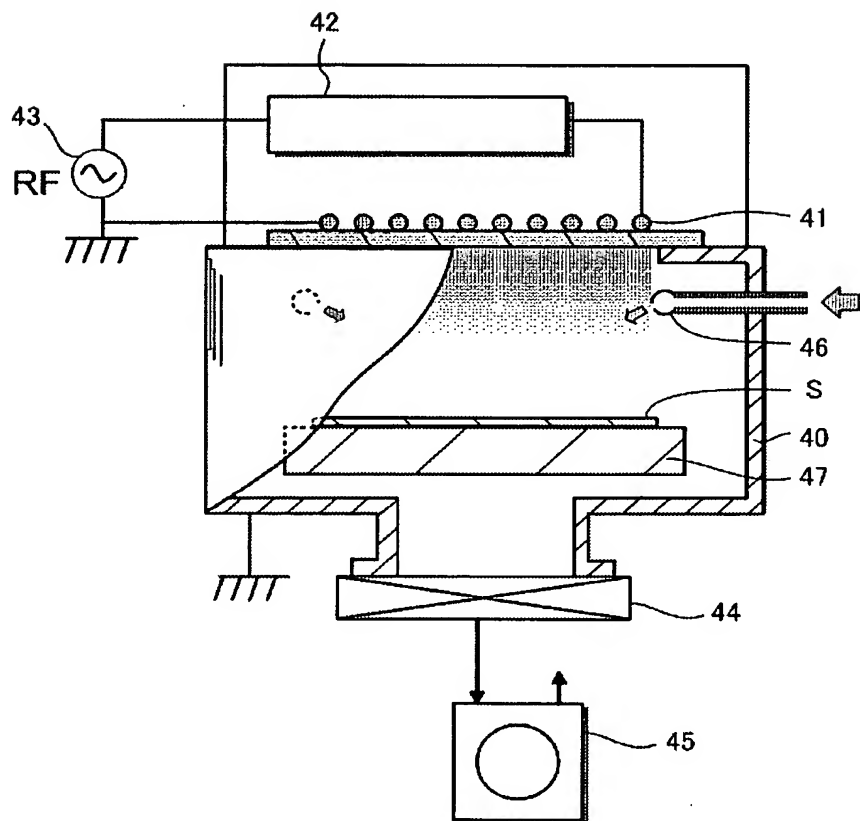


[図3]

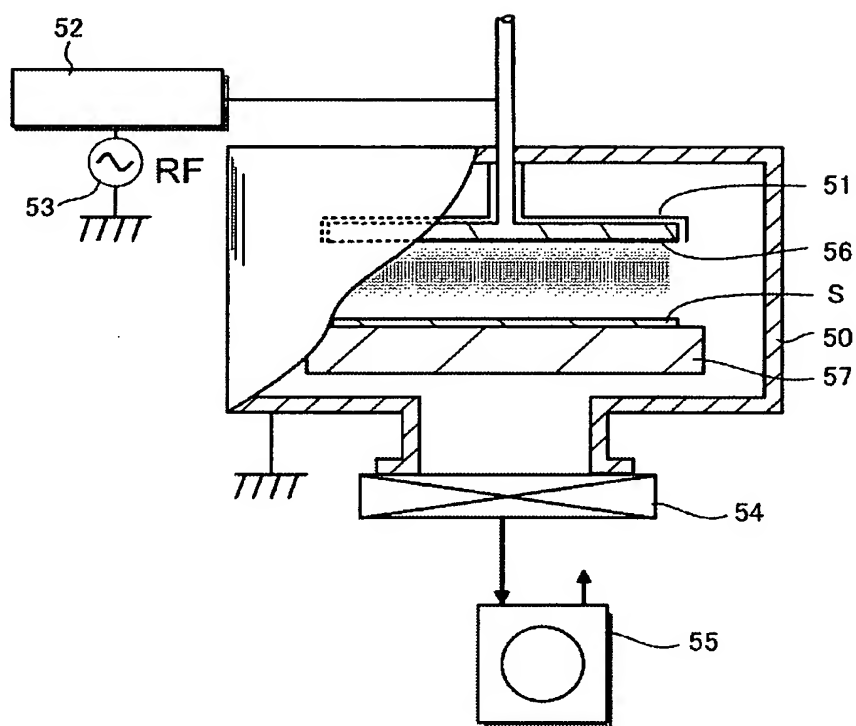




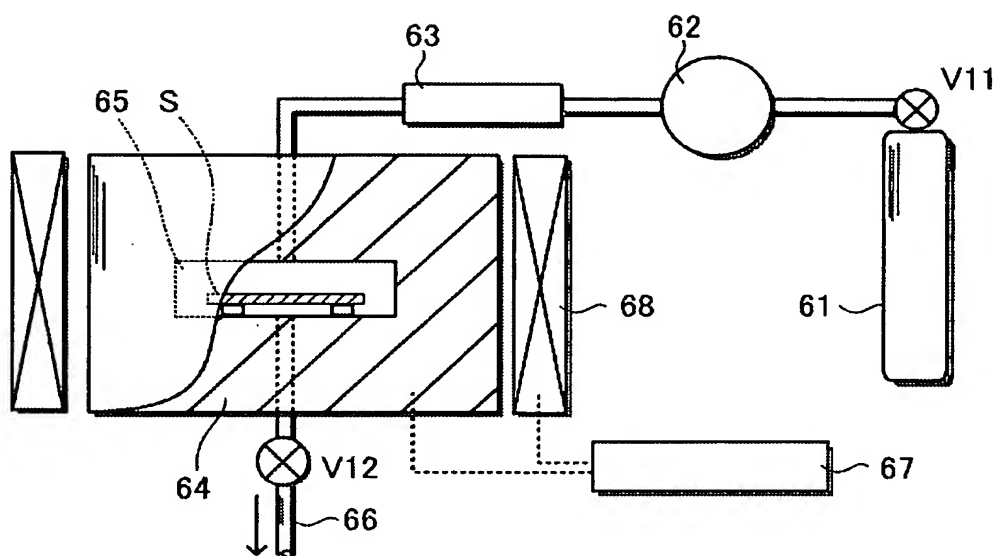
[図4]



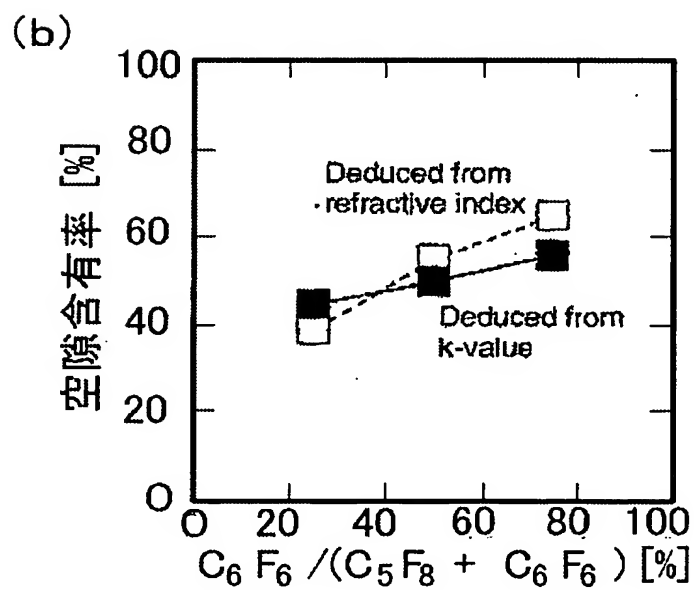
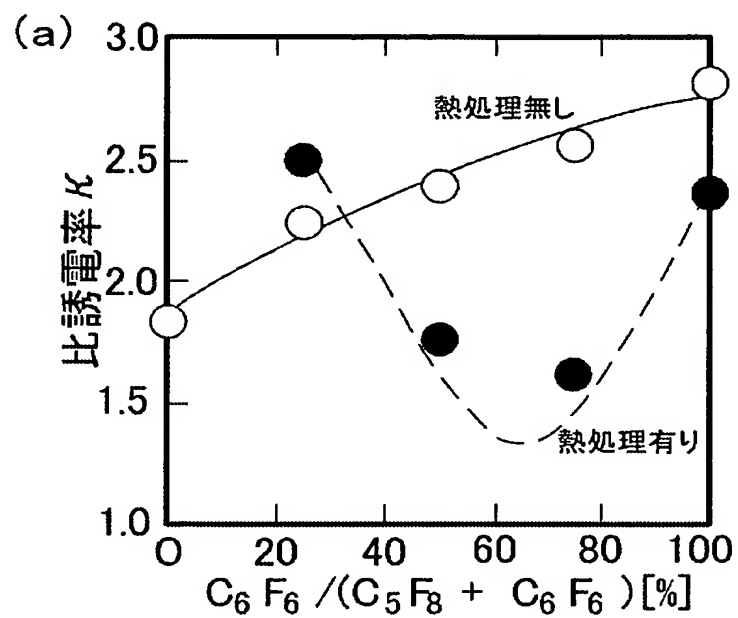
[図5]



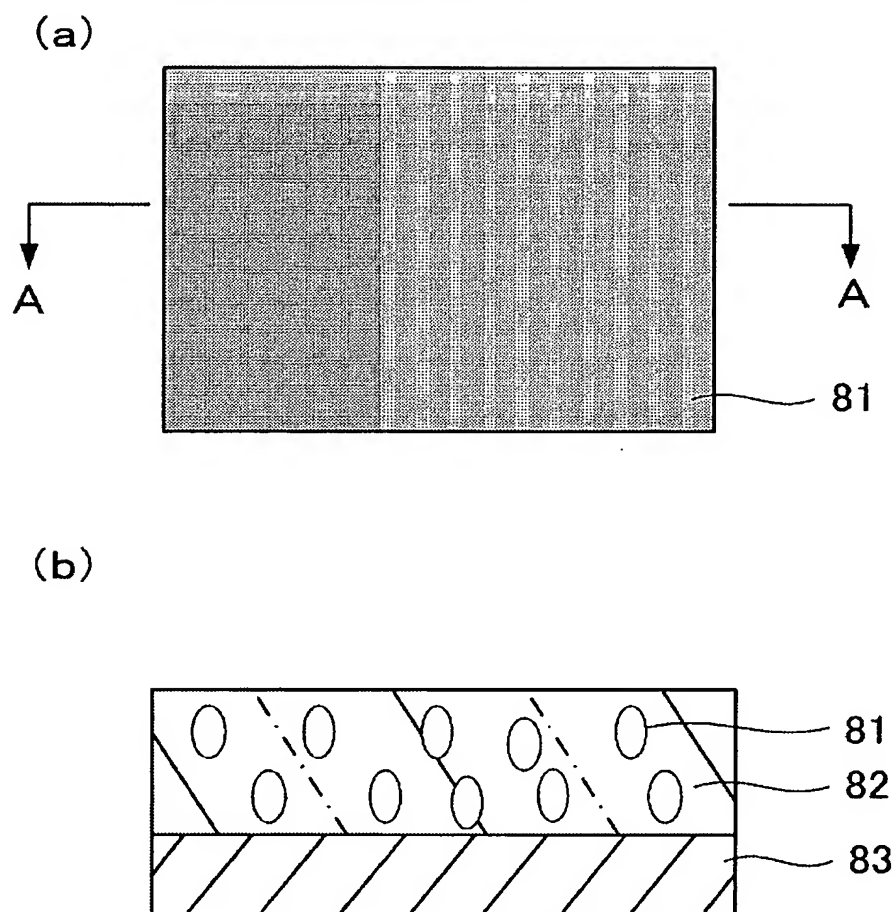
[図6]



[図7]

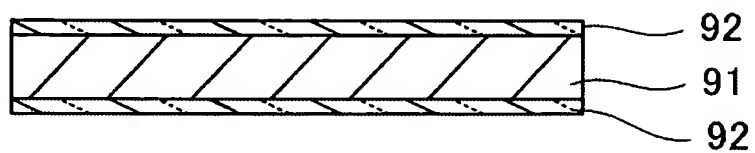


[図8]

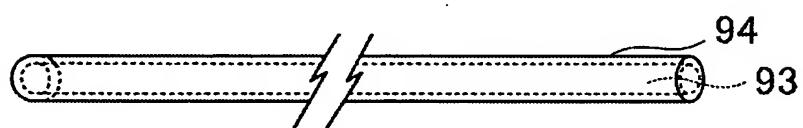


[図9]

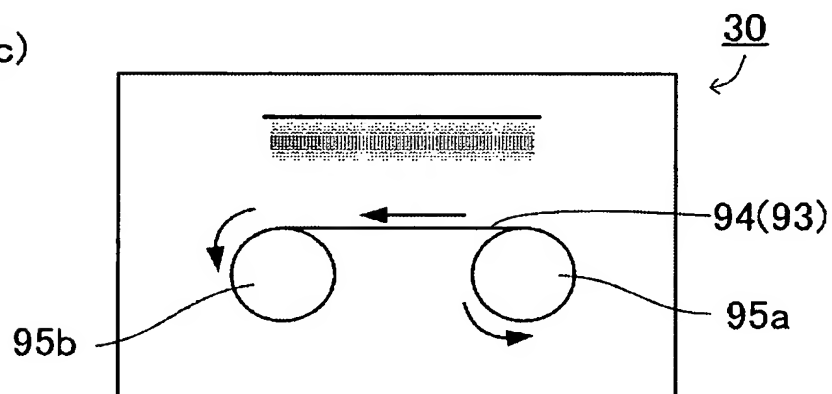
(a)



(b)



(c)



PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、  国立大学法人京都大学 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2004年 05月 11日 (11.05.2004)
VIII-5-1(iii)	開示の名称:	ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、Vol 43 (2004)、Part 1、No. 5A、pp 2697-2703
VIII-5-1(iv)	開示の場所:	日本
VIII-5-1(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-2	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、  日本ゼオン株式会社 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-2(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-2(ii)	開示の日付:	2004年 05月 11日 (11. 05. 2004)
VIII-5-2(iii)	開示の名称:	ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、Vol 43 (2004)、Part 1、No. 5A、pp 2697-2703
VIII-5-2(iv)	開示の場所:	日本
VIII-5-2(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国



PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-3	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、  白藤 立 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-3(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-3(ii)	開示の日付:	2004年 05月 11日 (11.05.2004)
VIII-5-3(iii)	開示の名称:	ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、Vol 43 (2004)、Part 1、No. 5A、pp 2697-2703
VIII-5-3(iv)	開示の場所:	日本
VIII-5-3(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

PCT

紙面による写し(注意 提出用では有りません)

VIII-5-4	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4:17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、  橘 邦英 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-4(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-4(ii)	開示の日付:	2004年 05月 11日 (11.05.2004)
VIII-5-4(iii)	開示の名称:	ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、Vol 43 (2004)、Part 1、No. 5A、pp 2697-2703
VIII-5-4(iv)	開示の場所:	日本
VIII-5-4(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/12, H01L21/314

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C23C14/00-14/58, H01L21/314, H01L21/205, H02L21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST, WPI/L, SCIENCE DIRECT: fluorocarbon, dielectric, porous, pore, porosity

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Tatsuru HIRAFUJI, et al., Plasma copolymerization of C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> /C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> for application of low-dielectric-constant fluorinated amorphous carbon films and its gas-phase diagnostics using in situ fourier transform infrared spectroscopy, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 15 May, 2004 (15.05.04), Vol.43, No.5A, pages 2697 to 2703	1-4, 6-12 5
X A	Kazuo TAKAHASHI, et al., Characterization of porosity and dielectric constant of fluorocarbon porous films synthesized by using plasma-enhanced chemical vapor deposition and solvent process, APPL. PHYS. LETT., 14 April, 2003 (14.04.03), Vol.82, No.15, pages 2476 to 2478	9-12 1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 February, 2005 (24.02.05)

Date of mailing of the international search report  
15 March, 2005 (15.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016606

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KENNETH K.S. LAU, et al., Fluorocarbon dielectrics via hot filament chemical vapor deposition, JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 2003, Vol.122, pages 93 to 96	9-12 1-11
X A	JP 10-092804 A (Sony Corp.), 10 April, 1998 (10.04.98), Claims (Family: none)	9-12 1-11
X A	Kazuo TAKAHASHI, et al., Structure and pore formation of fluorocarbon films polymerized in plasmas, PROCEEDINGS INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DRY PROCESS, 2001, Vol. 1st., pages 181 to 186	9-12 1-11
A	Tatsuru SHIRAFUJI, et al., Plasma enhanced chemical vapor deposition of thermally stable and low-dielectric-constant fluorinated amorphous carbon films using low-global-warming-potential gas C <sub>5</sub> F <sub>8</sub> , THIN SOLID FILMS, 2000, Vol.374, No.2, pages 256 to 261	1-12
A	US 6524963 B1 (CHARTERED SEMICONDUCTOR MANUFACTURING Ltd.), 25 February, 2003 (25.02.03), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C23C14/12, H01L21/314		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C23C14/00-14/58, H01L21/314, H01L21/205, H01L21/31		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JICST, WPI/L, SCIENCE DIRECT: fluorocarbon, dielectric, porous, pore, porosity		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	TATSURU HIRAFUJI, et al., Plasma copolymerization of $\text{CaF}_2/\text{CsF}_2$ for application of low-dielectric-constant fluorinated amorphous carbon films and its gas-phase diagnostics using in situ fourier transform infrared spectroscopy, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2004.05.15, Vol. 43, No. 5A, p. 2697-2703	1-4, 6-12 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	24.02.2005	国際調査報告の発送日 15.3.2005
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4G 3028
日本国特許庁 (ISA/JP)	吉田 直裕	
郵便番号100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3416
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	KAZUO TAKAHASHI, et al., Characterization of porosity and dielectric constant of fluorocarbon porous films synthesized by using plasma-enhanced chemical vapor deposition and solvent process, APPL. PHYS. LETT., 2003.04.14, Vol.82, No.15, p.2476-2478	9-12 1-11
X A	KENNETH K.S. LAU, et al., Fluorocarbon dielectrics via hot filament chemical vapor deposition, JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 2003, Vol.122, p.93-96	9-12 1-11
X A	JP 10-092804 A (ソニー株式会社) 1998.04.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9-12 1-11
X A	KAZUO TAKAHASHI, et al., Structure and pore formation of fluorocarbon films polymerized in plasmas, PROCEEDINGS INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON DRY PROCESS, 2001, Vol.1st, p.181-186	9-12 1-11
A	TATSURU SHIRAFUJI, et al., Plasma enhanced chemical vapor deposition of thermally stable and low-dielectric-constant fluorinated amorphous carbon films using low-global-warming-potential gas C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , THIN SOLID FILMS, 2000, Vol.374, No.2, p.256-261	1-12
A	US 6524963 B1 (CHARTERED SEMICONDUCTOR MANUFACTURING Ltd.) 2003.02.25, 全文 (ファミリーなし)	1-12